

CURABLE CLEAR RESIN COMPOSITION AND CURED CLEAR RESIN

Patent Number: JP10204132
Publication date: 1998-08-04
Inventor(s): WATANABE TAKASHI; HATASAWA TAKENOBU
Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD
Requested Patent: JP10204132
Application Number: JP19970012621 19970127
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F290/06; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable clear resin compsn. which can give a cured item excellent in clarity, curability, resistance to coloration by weathering, low water absorption, and optical homogeneity by compounding a binder resin selected from among polypropylene glycol dimethacrylate resins with a specific polymerizable monomer and a polymn. initiator.

SOLUTION: This compsn. contains a binder resin (A), a polymerizable monomer (B), and a polymn. initiator (C). Ingredient A is at least one compd. selected from among compds. represented by formula I (m and n are each an integer provided m+n is 3-14). Ingredient B is at least one compd. selected from among monofunctional methacrylic esters represented by formula II (R1 is a 20C or lower aliph. hydrocarbon group, a 20C or lower alicyclic hydrocarbon group, or an arom. hydrocarbon group), monofunctional acrylic esters represented by formula III (R2 is the same as R1), and vinyl compds. represented by formula IV (R3 is a cyano group or an arom. hydrocarbon group). The content of ingredient B is 20-60wt.% of the sum of contents of ingredients A and B.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204132

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 8 F 290/06

G 0 2 B 1/04

識別記号

F I

C 0 8 F 290/06

G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-12621

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月27日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 渡邊 貴志

京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 畠澤 剛信

京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内

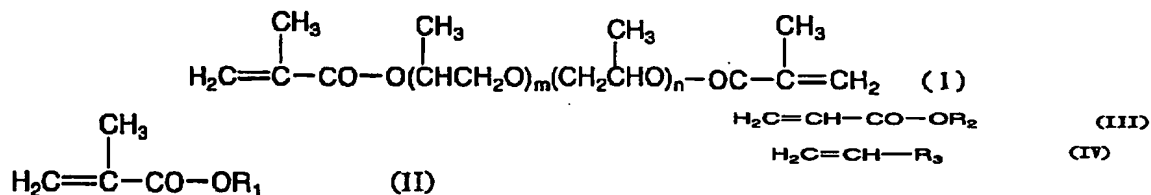
(54) 【発明の名称】 硬化性透明樹脂組成物及び硬化透明樹脂

(57) 【要約】

【課題】 透明性、硬化性、耐候着色性、低吸水性、光学的均一性等の諸性質を有する光学用途の硬化物を得るのに最適な硬化性透明樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (I) で示されるバインダー樹脂と、(II) 又は (III) 又は (IV) で示される重合性モノマーと、重合反応開始剤とを含む樹脂組成物。モノマー *

*は、バインダー樹脂とモノマーの合計に対して 20~60 重量%。m+n: 3~14 の整数、R₁、R₂: 脂肪族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、炭素数 20 以下の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、又は芳香族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基。

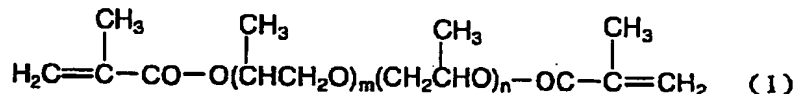


3

を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、プロピレングリコールジメタクリル樹脂から選ばれるバインダー樹脂と特定の重合性モノマーと反応開始剤を含む樹脂組成物から、高透明性、硬化性、耐候着色性、低吸水性、光学的均一性に優れた硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至る。

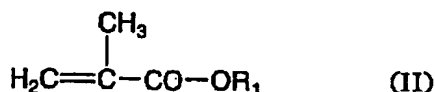


【0011】一般式 (I) において、 m 、 n は整数であり、 $m+n$ は 3～14 の整数を表す。

【0012】重合性モノマーは、下記一般式 (II) で示される単官能メタクリル酸エステル、一般式 (III) で示される単官能アクリル酸エステル及び一般式 (IV) で示されるビニル化合物のうちから少なくとも 1 種選ばれる。

【0013】

【化8】



一般式 (II) において、 R_1 は、炭素数 20 以下の脂肪族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、炭素数 20 以下の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、又は芳香族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基を表す。

【0014】

【化9】



一般式 (III) において、 R_2 は、炭素数 20 以下の脂肪族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、炭素数 20 以下の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基、又は芳香族炭化水素基もしくはその誘導体からなる置換基を表す。

【0015】

【化10】



一般式 (IV) において、 R_3 は、シアノ基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0016】本発明の樹脂組成物において、重合性モノマーの組成比は、バインダー樹脂と重合性モノマーの合計に対して 20～60 重量%である。

【0017】以下、本発明について詳しく説明する。

【0018】本発明においてはバインダー樹脂として、前記一般式 (I) で示されるプロピレングリコールビスメタクリレート類 (式中の m 、 n は整数であり、 $m+n$ は 3～14 の整数) を用いる。一般式 (I) 中の $m+n$ が 2 以下及び 15 以上のプロピレングリコールビスメ

4

*た。

【0009】すなわち、本発明の硬化性透明樹脂組成物は、バインダー樹脂と重合性モノマーと重合反応開始剤を含む樹脂組成物であって、バインダー樹脂は、下記一般式 (I) で示される化合物のうちから少なくとも 1 種選ばれる。

【0010】

【化7】

クリレート類では、得られる樹脂の透明性が悪くなる。このようなプロピレングリコールビスメタクリレート類としては、例えば、プロピレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、テトラデカプロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらのうちの一種を単独で用いても良く、また、これらの二種類以上を併用しても良い。

【0019】本発明においては、一般式 (I) 中の $m+n$ が 6～10 のプロピレングリコールビスメタクリレート類を用いることが好ましい。 $m+n$ が 6 未満の整数値である分子量のものであると、樹脂の精製が困難で、不純物のための着色及び反応による黄変性の問題が出てくる場合がある。また、重合時に収縮歪みが大きく、そり等の問題も生じてくる。一方、 $m+n$ が 10 より大きいものであると、不純物の問題以外に、樹脂の粘度が増大して取り扱い上不便であることや、硬化物の硬度が不十分であり、薄膜状の硬化物が得られにくいといった成型上の問題も生じる。従って、本発明において特に好ましいバインダー樹脂は、ノナプロピレングリコールジメタクリレート等である。

【0020】本発明においては、重合性モノマーとして、前記一般式 (II) で示される単官能メタクリル酸エステル、前記一般式 (III) で示される単官能アクリル酸エステル、及び前記一般式 (IV) で示されるビニル化合物のうち少なくとも 1 種を用いる。

【0021】一般式 (II) に示される単官能メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 i -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸テトラヒドロ

7

エニル)ブタノン-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のカルボニル化合物、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン、クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のアントラキノンまたはチオキサントン誘導体、ジフェニルジスルフィド、ジチオカーバメート等の硫黄化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシドが挙げられる。

【0032】これらの中で硬化速度を速くするには紫外線による重合開始剤を用いるのが好ましく、なかでも、特に透明性が重要である場合、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート等の開始剤を用いるのが更に好ましい。

【0033】ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合開始剤の種類(反応性)や、重合性モノマー及び/又はバインダー樹脂の種類、組成比により変化するので、一概には決められないが、通常はバインダー樹脂と重合性モノマーの合計に対して、0.001~10重量%の範囲であり、好ましくは0.001~0.5重量%の範囲である。ラジカル重合開始剤の量が0.001重量%未満であると反応が進まず、樹脂が劣化してしまう。一方、10重量%を越えると、重合中に発泡したり、黄変性の問題が生じる上、樹脂組成物が非常に高価になってしまい、経済的ではない。

【0034】本発明の硬化性透明樹脂組成物は、ラジカル重合開始剤の種類に応じて、常法によってラジカルを生成させ、重合を行ない硬化させることができる。

【0035】また、本発明の硬化性透明樹脂組成物には、必要に応じて、公知の重合禁止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤、その他の添加剤を配合することができる。

【0036】(作用)本発明の硬化性透明樹脂組成物は、バインダー樹脂として、前記一般式(I)で示されるプロピレングリコールビスメタクリレート類を含み、重合性モノマーとして、前記一般式(II)で示される単官能メタクリル酸エステル、前記一般式(III)で示される単官能アクリル酸エステル及び前記一般式(IV)で示されるビニル化合物のうちの少なくとも1種を含み、重合反応開始剤を含むので、この樹脂組成物を重合反応により硬化させることによって、透明性、硬化性(生産性、硬度)、耐候着色性、低吸水性、光学的均一性等の諸性質を合わせ持つ硬化透明樹脂を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を挙げることにより、本発明をさらに具体的に説明する。

【0038】【実施例1】バインダー樹脂としてのテト

8

ラプロピレングリコールジメタクリレート(一般式

(I)の $m+n=4$)65gに、モノマーとしてのメタクリル酸シクロヘキシル(一般式(II)の R_1 :シクロヘキシル基)35gを加え、両者を混合した。この樹脂組成物100重量部に対して、ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトンを0.5重量部加え混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

【0039】縦130mm×横130mmのソーダガラス板に、片面離型処理された厚さ15mmの合成樹脂製のスペーサー材を用いて、縦100mm×横100mm×深さ15mmの堰を作り、これに上記樹脂組成物を入れ、同じ大きさのソーダガラス板を積層して樹脂組成物を封入した。これに、高圧水銀灯により約58mJ/s・cm²の紫外光を照射して、樹脂組成物を硬化させた。

【0040】このときの樹脂組成物の硬化時間(1)を測定し、得られた硬化樹脂の諸物性値((2)~(6))を下記の方法により測定評価した。

【0041】(1)硬化時間(分)

封入するのに用いたソーダガラス板が手で動かして動かなくなった時間を測定し、この時間を硬化時間(分)とした。

【0042】(2)全光線透過率(%)

厚み15mmの硬化樹脂サンプルについて、村上色彩技術研究所の変角全光線透過率計HG-200を用いて測定した。

【0043】(3)吸水率(%)

JIS-K-7209の試験片を作成し、これを50℃で5日間減圧乾燥した(このときの乾燥重量 M_1)。この乾燥試験片を、100℃の水中に2時間浸漬し、浸漬後の重量 M_2 を測定した。この際の重量増加の割合を乾燥重量を基準にして示した。すなわち、

$$\text{吸水率}(\%) = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100$$

【0044】(4)硬化物外観

目視による観察により、ムラ、透明性を評価し、無色透明で均一に見える物を○とした。それ以外を×とした。

【0045】(5)耐候着色

硬化物を85℃、湿度70%に2000時間投入し、硬化物の外観が変化しなかったものを○とし、それ以外を×とした。

【0046】(6)硬度

全光線透過率の測定に用いた硬化樹脂サンプルについて、JIS-K-7202に従い、ロックウェル硬さのMスケールの測定を行った。

【0047】【実施例2】バインダー樹脂としてテトラプロピレングリコールジメタクリレート(一般式(I)の $m+n=4$)65gを用い、重合性モノマーとしてメタクリル酸シクロヘキシル17.5g及びメチルスチレン17.5gを用いた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。次に、実施例1と同様にして樹

実施例 及び 比較例	硬化 時間 (分)	全光線 透過率 (%)	吸水率 (%)	硬化物 外観	耐候 着色	硬度
実施例1	3	90	0.30	○	○	90
実施例2	3	89	0.25	○	○	85
実施例3	3	90	0.45	○	○	90
実施例4	3	92	0.40	○	○	95
実施例5	3	92	0.25	○	○	90
実施例6	3	92	0.30	○	○	90
比較例1	>10	92	1.05	○	○	95
比較例2	1	91	0.50	○	×	85
比較例3	>10	85	0.35	×	×	60

【0058】表2から、実施例1～6では、樹脂組成物の硬化時間が短く硬化樹脂の生産性に優れ、得られた硬化物も諸物性値に優れるものである。とりわけ、バインダー樹脂として一般式(1)の $m+n=6\sim 10$ のものをを用いた実施例3～6では、全光透過率、硬度に非常に優れる。

【0059】これに対して、比較例1では硬化時間が非常に長く、生産性の面で劣り、吸水率も高い。また、比較例2では硬化物の重合収縮による歪みが大きく、光学用途には適さない。比較例3では硬化時間が長い上に、透明性にも劣る。また黄変してしまい、耐候性も良くない。

【0060】従って、本発明による硬化性樹脂組成物

は、従来の硬化性樹脂よりも硬化時間が短く、硬化樹脂の生産性に優れると共に、従来の硬化樹脂と同程度の全光透過率を有し、透明性、光学的均一性にも優れる硬化樹脂を得ることができる。また組成物の配合を変えることにより、硬化時間が制御でき、樹脂の粘度も制御が可能であり、硬化製造法により変えることができる。

【0061】

【発明の効果】本発明の硬化性透明樹脂組成物は、上述のように、硬化時間が短く、硬化樹脂の生産性に優れると共に、この樹脂組成物より得られる本発明硬化透明樹脂は、優れた硬化性及び透明性を有し、耐候性にも優れ、低吸水性であり、主に光学材料として有用であり、その他、コーティング剤等に有用である。